

## 明 細 書

## 燃料電池用カソード及びこれを備えた固体高分子型燃料電池

## 5 技術分野

本発明は、燃料電池用カソード及びこれを備えた固体高分子型燃料電池に関する。

## 背景技術

- 10 高分子電解質膜を有する固体高分子型燃料電池は、小型軽量化が容易であることから、電気自動車等の移動車両や、小型コジェネレーションシステムの電源等としての実用化が期待されている。しかし、固体高分子型燃料電池は作動温度が比較的低くその排熱が補機動力などに有効利用しにくいいため、その実用化のためにはアノード反応ガス（純水素等）
- 15 の利用率及びカソード反応ガス（空気等）の利用率の高い作動条件下において、高い発電効率及び高い出力密度を得ることのできる性能が要求されている。

- 固体高分子型燃料電池のアノード及びカソードの各触媒層内における電極反応は、各反応ガスと、触媒と、含フッ素イオン交換樹脂（電解質）
- 20 とが同時に存在する三相界面（以下、反応サイトという）において進行する。そのため、固体高分子型燃料電池においては、従来より、金属触媒又は金属担持触媒（例えば、比表面積の大きなカーボンプラック担体に白金等の金属触媒を担持した金属担持カーボン等）等の触媒を高分子電解質膜と同種或いは異種の含フッ素イオン交換樹脂で被覆して触媒層
- 25 の構成材料として使用し、いわゆる触媒層内の反応サイトの3次元化を行なうことにより当該反応サイトの増大化が図られている。

上記の触媒を被覆する含フッ素イオン交換樹脂としては、デュポン社製「ナフィオン」等に代表されるようなイオン導電性が高くかつ、酸化及び還元雰囲気下において化学的に安定なスルホン酸基を有するパーフ

ルオロカーボン重合体（以下、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体という）が使用されている。

しかし、従来のカソードの触媒層に含まれている含フッ素イオン交換樹脂はイオン伝導性と化学的安定性に優れている反面、樹脂内の酸素ガス透過性が不十分であるため、触媒層内の酸素透過性が不十分となり、カソードにおける酸素還元反応の過電圧が大きくなり、高い電極特性を得ることが困難となっていた。

これに対して、特開平 1 1 - 3 5 4 1 2 9 号公報においては、触媒を被覆する含フッ素イオン交換樹脂に含フッ素エーテル化合物を混合してカソードの触媒層内の酸素透過性を増加させることによりカソードの過電圧の低減を図った固体高分子形燃料電池が提案されている。

しかしながら、特開平 1 1 - 3 5 4 1 2 9 号公報に記載の固体高分子形燃料電池であっても、カソードの触媒層内の酸素透過性が不十分であり、カソードの過電圧を十分に低減できておらず、また、カソードの触媒層の耐久性が不十分であり、電池寿命が短いという問題がある。これは、好ましいとされる含フッ素エーテル化合物が油状の低分子化合物であるため、発電中においてこれが反応生成水に徐々に溶解するか、それに同伴して含フッ素イオン交換樹脂から脱離し、更に、生成水とともに触媒層から排出されてしまうからであると考えられる。

そこで、特開 2 0 0 2 - 2 5 2 0 0 1 号公報には、高い酸素透過性を有しかつ実質的にイオン交換基を有しない高分子化合物を燃料電池の電極触媒層に含有させることにより、特にカソードにおける電極特性を向上させることが開示されている。

一方、特開平 8 - 1 7 3 7 7 5 号公報には、血液中に含まれるヘモグロ빈を模した、酸素と特異的かつ可逆的な結合をする金属錯体を含む酸素輸送担体の溶液を、疎水性でかつ二酸化炭素の溶解速度の遅い媒質中に分散させた分散液を、膜化して酸素選択透過膜とし、外気に通じる空気取り入れ孔を有する電池容器内に、空気取り入れ孔に沿って、酸素を活物質とするガス拡散電極を設けるとともに、このガス拡散電極と空

気取り入れ孔との間に、上記の酸素選択透過膜を介在させた電池が開示されている。

そこで、特開平10-55807号公報には、電極触媒に助触媒として酸化セリウム等を添加し空気利用率を高めて電池性能を向上させる試  
5 みが、又特開2003-100308号公報には、白金を担持した担体上に酸化セリウムを担持して酸素の還元反応速度を向上させカソード反応を促進させる試みが、更にJ o u r n a l o f P o w e r S o u r c e s 115 (2003) 40-43には、CeZrO<sub>x</sub>をPt/C触媒層に物理混合して空気利用率を高めて電池性能を向上させる試  
10 みが開示されている。

#### 発明の開示

特開2002-252001号公報のように、触媒作成時に酸素透過樹脂を触媒担持カーボンと電解質と混合して形成すると、酸素透過樹脂  
15 が電極中に分散するため、生成水が増えると酸素を触媒表面近傍に導くことが行われにくくなる。つまり、生成水の排水経路と酸素の拡散経路が同じ場所にあることが問題である。電極内部に於いて、電極反応は三相界面と呼ばれる反応ガス、触媒、電解質が会合するサイトにて進行する。三相界面への酸素の供給が一つの重要なトピックとしてある。特開  
20 2002-252001号公報では、酸素透過係数の高いポリマーと電解質と触媒とを物理的に混合することにより、反応の効率を上げているが、実際に酸素が必要とするのは三相界面であり、単なる物理的混合では三相界面近傍に集中的に高い酸素透過性ポリマーを存在させることはできない。その為、高い酸素透過材料を用いてもその能力を十二分に発  
25 揮させることができない。結局、電極反応は三相界面において行われるという考えに対するアプローチが十分でないといえる。

また、特開平8-173775号公報のように、単にガス拡散電極と空気取り入れ孔との間に、酸素選択透過膜を介在させた電池では、直接触媒に酸素を拡散させるものではなく、その触媒活性を十分に高めるこ

とができなかった。

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、酸素還元反応に対する優れた電極特性を有するカソード及びこれを備えた高い電池出力を得ることのできる固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

本発明者は、特定の材料を用いて、カーボン上に酸素分子が拡散できる経路を確保することにより、上記課題が解決することを見出し本発明に至った。

即ち、第1に、本発明は、触媒担持導電性担体と、高分子電解質とからなる触媒層を有する燃料電池用カソードであって、前記触媒担持導電性担体には酸素吸放出体と接触した触媒がさらに担持又は混合されていることを特徴とする燃料電池用カソードである。

本発明のカソードは、導電性担体に触媒が担持されていると同時に、触媒が接触している酸素吸放出体がさらに担持又は混合されているので、触媒表面へ酸素分子の拡散経路が、触媒が接触している酸素吸放出体によって確保されるため、触媒層内の反応サイト近傍の反応ガスの濃度を従来よりも高くすることが可能である。その結果、電極反応における交換電流密度を増大させることができ、酸素過電圧を低減できる。すなわち、高い電極特性を得ることができる。特に、固体高分子型燃料電池のカソードとして使用すれば、カソードの酸素還元反応の過電圧を効果的に低減させることができるので、カソードの電極特性を向上させることができる。酸素ガスの不足は、特に、燃料電池が運転中に生じるが、本発明により、長時間の運転中も高い電極特性を維持することが出来る。

また、空気を酸化剤に用いる燃料電池では窒素の存在が電極の反応抑制の原因となり得る。本発明では触媒と接触した酸素吸放出体を更に担持することにより、窒素ガスの拡散を抑制し、電極近傍に於ける高い酸素濃度を実現し、より高い発電性能を得ることができる。

本発明で用いる酸素吸放出体とは、酸素を可逆的に吸・放出する機能を有する材料であり、種々の材料が知られている。本発明では、これら

を使用することができる。

本発明で用いられる酸素吸放出体は、近傍の酸素濃度の変動によって酸素の吸収と放出を繰り返すことができる金属や金属酸化物である。即ち、比較的 $O_2$ 濃度が高い酸化性雰囲気下で酸素を吸収し、比較的 $O_2$ 濃度  
5 度が低い還元性雰囲気下で酸素を放出することができる酸化物である。

具体的には、酸化数の変化によってこの酸素の吸収と放出を行う酸化数変動性金属酸化物であり、例えば、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ta、W、Ce、Pr、及びNd金属、あるいは、これらの酸化物が挙げられる。これらの中で、Mn、Fe、  
10 Co、Niの酸化物がより好ましい。また、酸素の吸着によってこの酸素の吸収と放出を行う塩基性酸化物も使用可能である。例えば、Zr、Y、アルカリ金属、又はアルカリ土類金属の酸化物が挙げられる。具体的には、 $CeO_2$ 、 $CeO_2-ZrO_2$ 、 $CeO_2-ZrO_2-Y_2O_3$ 、 $CeO_2-ZrO_2$ -希土類酸化物から選択される1種以上の化合物が  
15 好ましく例示される。なお、酸素吸放出体は、これらに限定されるものではない

本発明において、触媒層中の前記酸素吸放出体量は触媒層全量に対して5～16wt%であることが好ましい。又、触媒層中に担持されている触媒の全量が30wt%以下であることが好ましい。このように、触  
20 媒活性の高い範囲を選択することによって、白金等の貴金属使用量を低減することができる。後述するように、本発明では白金使用量を1/2としても従来品と同等のセル電圧を生じさせることができる。

本発明において、酸素吸放出体の平均粒子径が2nm～40nmであることが好ましく、2nm～5nmであることが最も好ましい。平均粒子  
25 径が2nm～40nmの酸素吸放出体を担体に高分散に担持することで、平均粒子径がミクロンオーダーの酸素吸放出体を用いる場合よりも、低電流密度側の電池性能（発電効率）が向上した。

本発明において、酸素吸放出体として、 $CeO_2$ 、 $CeO_2-ZrO_2$ 、 $CeO_2-ZrO_2-Y_2O_3$ 、 $CeO_2-ZrO_2$ -希土類酸化物から選



択される 1 種以上の  $CeO_2$  一部を  $Ce_2O_3$  に還元処理したものを用いることが好ましい。還元処理としては、水素などの還元性ガスによる処理やヒドラジンなどの還元性液体による処理が好ましく例示される。 $CeO_2$  一部を還元前処理して得られる  $Ce_2O_3$  を電極に混合することで、  
5 単に酸素吸放出体を混合した電極よりも、低電流密度側の電池性能（発電効率）が向上した。

本発明において、触媒層中の高分子電解質量／前記担体量比率（ $N/C$ ）を 0.8 以下とすることが好ましく、0.8～0.7 とすることが最も好ましい。本発明では、低電流側で電池性能（発電効率）が向上するものの、高電流密度側では、酸素吸放出体が親水性のためにフラッティングするために、所望の電池性能（発電効率）が得られないという新たな問題が生じていた。高分子電解質量／前記担体量比率（ $N/C$ ）を 0.8 以下とすることにより、フラッティングを抑制し、全電流密度領域で電池性能（発電効率）を向上させることができる。  
10

本発明において、担体として撥水性処理されたカーボンを用いることが好ましい。担体として撥水性処理されたカーボンを用いることにより、フラッティングを抑制し、全電流密度領域で電池性能（発電効率）を向上させることができる。  
15

本発明において、触媒層として、触媒インク状態の時に、空孔増加処理を施して細孔容量を増加させたものを用いることが好ましい。空孔増加処理としては、例えば、超音波ホモジナイザーによる攪拌処理を施すことが好ましく例示される。具体的には、窒素細孔分布法で測定した触媒層の細孔容量（ $cc/g$ ）が従来の触媒層の細孔容量の 1.4～1.8 倍程度に空孔増加処理したものが好ましい。触媒層に空孔増加処理を施して細孔容量を増加させたことによって、全電流密度領域で電池性能（発電効率）を向上させることができる。  
20  
25

本発明において、触媒層中の、電解質膜側に酸素吸放出体を拡散層側よりも多く含ませ、拡散層側に酸素吸放出体を電解質膜側よりも少なく含ませ又は含ませないことが好ましい。具体的には、酸素吸放出体を傾

斜配置したり、酸素吸放出体含有層と酸素吸放出体非含有層の２層構造としても良い。このように、酸素吸放出体の配置に変化を付けることで、外部から供給された余剰な酸素を電解質膜側の酸素吸放出体がトラップして、触媒での酸素消費が増加した際に放出し、触媒に供給することで、  
5 触媒の酸素利用効率が改善される。この結果、高電流密度側でのフラッディングを抑制し、全電流密度領域で電池性能（発電効率）を向上させることができる。

本発明における酸素吸放出体は、水、アルコール等の水性溶媒に対して実質的に不溶であるので、長期作動中において導電体表面から脱離し、  
10 触媒層から排出されてしまうといった不具合の発生を十分に防止することができる。その結果、本発明のガス拡散電極は高い電極特性を長期にわたり安定して得ることが可能となる。

本発明においては、表面に触媒と酸素吸放出体が担持又は混合される導電性担体として、カーボン粉末または繊維状炭素材料であることが好ましい。  
15

第２に、本発明は、アノードと、カソードと、アノードとカソードとの間に配置された高分子電解質膜とを有する固体高分子型燃料電池であって、カソードとして前述のカソードを備えることを特徴とする固体高分子型燃料電池である。

20 このように、先に述べた酸素還元反応に対する優れた電極特性を有する本発明のカソードを備えることにより、高い電池出力を有する固体高分子型燃料電池を構成することが可能となる。また、先に述べたように、本発明のカソードはフラッディングの発生を十分に防止することができるとともに耐久性に優れているので、これを備える本発明の固体高分子  
25 型燃料電池は高い電池出力を長期にわたり安定して得ることが可能となる。

第３に、本発明は、アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された高分子電解質膜とを有する固体高分子型燃料電池の運転方法の発明であり、該カソードとして上記の燃料電池用カソ

ードを備え、酸素吸放出体である  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  - 希土類酸化物から選択される 1 種以上を運転前及び／又は運転中定期的に水素ガスをパルス的に付与して、 $\text{CeO}_2$  一部を  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  に還元する処理を施すものである。  
5  $\text{CeO}_2$  一部を  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  に還元する処理することで、運転前及び／又は運転中定期的に酸素吸放出体を還元処理しない場合よりも、全電流密度側の電池性能（発電効率）が向上する。

酸素吸放出体を混合させたカソードに水素をパルス的に流通させるシステムにより、生成水滞留を抑制し、フラットニングを低減でき、全電  
10 流密度領域で高性能を発現できる。

ここで、パルス的とは、具体的には、燃料電池の運転前及び／又は運転中に、数分間に一度数秒間、還元性ガスである水素ガスを付与する。

なお、カソードに水素をパルス的に流通させる際には、水素量を爆発限界である 4.2% 以下とする必要がある。

15

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は、従来（1）のカソードでの触媒電極反応の概念図を示す。  
第 1 A 図は、反応開始時または出力が低い時であり、第 1 B 図は、出力が大きくなった時である。第 2 図は、従来（2）のカソードでの触媒電  
20 極反応の概念図を示す。第 3 図は、本発明のカソードでの触媒電極反応の概念図を示す。第 4 図は、実施例 1 - 1 と比較例 1 - 1 の電圧 - 電流密度曲線を示す。第 5 図は、膜厚を変化させた時の、実施例 2 - 1 と比較例 2 - 1、2 - 2 のセル電圧を示す。第 6 図は、白金触媒担持密度を変化させた時の、実施例 2 - 2 と比較例 2 - 1、2 - 2 のセル電圧を示  
25 す。第 7 図は、運転前または運転中に定期的に  $\text{H}_2$  を流通させるシステムの概念図を示す。

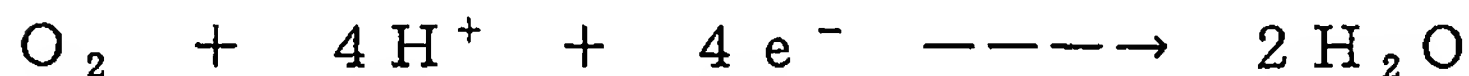
#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のカソード及びこれを備えた固体高分子型燃料電池の好



適な実施形態について詳細に説明する。

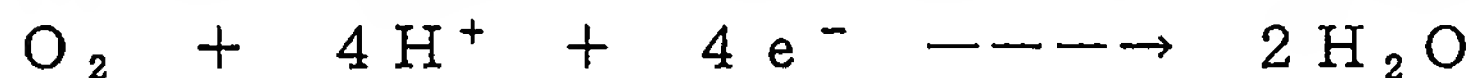
第 1 図に、従来技術 (1) のカソードでの触媒電極反応の概念図を示す。第 1 A 図は、反応開始時または出力が低い時であり、酸素をあまり必要としないので触媒近傍には酸素の供給が通常の拡散によって保たれている。つまり、触媒近くに拡散して来た酸素分子は、プロトンと電子と下記化学式の反応を行って水分子を生成する。



第 1 B 図は、出力が大きくなった時であり、大量の酸素を消費する。その為触媒近傍での酸素分圧は極端に低下する。反応を行うには次の酸素が拡散してくるのを待つしかなく、発電特性の低下を招いている。

第 2 図に、従来技術 (2) のカソードでの触媒電極反応の概念図を示す。触媒が担持された導電性カーボンの近傍に、酸素吸放出体として例えば  $\text{CeO}_2$  が、同じく導電性カーボン上に担持されている。燃料電池が低出力領域で運転されている際には、触媒での酸素消費量が少なく、酸素吸放出体近傍の酸素濃度が濃いため酸素吸放出体に余剰の酸素が吸蔵される。一方、燃料電池が高出力で運転されている場合には、触媒での酸素消費量が多く酸素吸放出体近傍の酸素濃度が薄くなるため、酸素吸放出体から酸素が放出される。この放出された酸素が触媒上で還元されることにより、燃料電池性能が更に向上する。このように、Pt 電極触媒近傍から酸素が放出されるため触媒層のガス拡散の影響を受けることなく Pt 触媒へ酸素が供給されるため燃料電池の出力が向上する。

第 3 図に、本発明のカソードでの触媒電極反応の概念図を示す。触媒 A が担持された導電性カーボンの近傍に、酸素吸放出体として例えば  $\text{CeO}_2$  が、同じく導電性カーボン上に担持されており、該酸素吸放出体には触媒 B が接触している。触媒 A はカソード反応



を起こす。触媒 B は酸素吸放出体の酸素吸放出を促進する。これにより、燃料電池が低出力領域で運転されている際には、触媒での酸素消費量が少なく、酸素吸放出体近傍の酸素濃度が濃いため酸素吸放出体に余剰の

酸素が効率良く吸蔵される。一方、燃料電池が高出力で運転されている場合には、触媒での酸素消費量が多く酸素吸放出体近傍の酸素濃度が薄くなるため、酸素吸放出体から酸素が効率良く放出される。この放出された酸素が触媒上で還元されることにより、燃料電池性能が更に向上する。このように、Pt電極触媒近傍から酸素が放出されるため触媒層のガス拡散の影響を受けることなくPt触媒へ酸素が供給されるため燃料電池の出力が向上する。

電極反応は三相界面と呼ばれる反応ガス、触媒、電解質が会合するサイトにて進行する。三相界面への酸素の供給が一つの重要なトピックとしてある。電池の出力を高くした場合、反応に大量の酸素が必要となり、触媒近傍に酸素がなければ発電特性は急激に低下する。従来の技術では高濃度の酸素を供給するという形式であるが、第1図に示すように、実際の反応は三相界面（触媒近傍）で行われるので、ここに酸素が供給されていなければその能力を十二分に発揮させることができない。特に、出力を上げた場合、触媒表面での酸素消費量は上昇するが、外部から触媒表面に至る酸素の拡散速度は殆ど変化することがない。その為、ある一定以上の触媒表面での酸素の消費速度が、触媒表面への酸素の供給速度を上回った場合、触媒近傍付近の酸素欠により発電特性は低下する。これに対して、第2図に示すように、本発明では、触媒表面への酸素の供給速度を高めることによって、触媒近傍付近の酸素欠による発電特性の低下を防止している。

本発明の固体高分子型燃料電池のカソードは、触媒層を備えるが、触媒層と、該触媒層に隣接して配置されるガス拡散層とからなることが好ましい。ガス拡散層の構成材料としては、例えば、電子伝導性を有する多孔質体（例えば、カーボンクロスやカーボンペーパー）が使用される。

カソードの触媒層には、酸素吸放出体が存在しており、カソードにおける酸素還元反応に対する過電圧を低減させることによるカソードの電極反応速度の向上が図られている。

また、触媒層に含まれている、酸素吸放出体の含有率は触媒担持導電

体と高分子電解質との含量に対して0.1～50質量%であることが好ましく、1～40質量%であることがより好ましい。ここで、酸素吸放出体の含有率が0.1質量%未満であると、酸素還元反応に対する酸素過電圧を十分に低減することが困難となる傾向が大きくなる。一方、酸素吸放出体の含有率が50質量%を超えると触媒層中に含有される含フッ素イオン交換樹脂の含有率が相対的に低下し、その結果、触媒層中で有効に機能する反応サイトが減少するため高い電極特性を得ることが困難となる。

本発明のカソードの触媒担持導電体に含まれる触媒は特に限定されるものではないが、白金又は白金合金が好ましい。更に、触媒担持導電体中に含有される触媒は、電気伝導性の担体に担持されていることが好ましい。この担体は特に限定されないが、比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のカーボン材料が好ましい。例えば、カーボンブラックや活性炭などが好ましく使用される。

また、本発明の触媒層に含有される高分子電解質としては、含フッ素イオン交換樹脂が好ましく、特に、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体であることが好ましい。スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体は、カソード内において長期間化学的に安定でかつ速やかなプロトン伝導を可能にする。

また、本発明のカソードの触媒層の層厚は、通常のカソード電極と同等であればよく、 $1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $3\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

固体高分子型燃料電池においては、通常、アノードの水素酸化反応の過電圧に比較してカソードの酸素還元反応の過電圧が非常に大きいので、上記のようにカソードの触媒層内の反応サイト近傍の酸素濃度を増加させて当該反応サイトを有効に利用し、カソードの電極特性を向上させることは、電池の出力特性を向上させる上で効果的である。

一方、アノードの構成は特に限定されず、例えば、公知のカソード電極の構成を有してよい。

また、本発明の固体高分子型燃料電池に使用する高分子電解質膜は、湿潤状態下で良好なイオン伝導性を示すイオン交換膜であれば特に限定されない。高分子電解質膜を構成する固体高分子材料としては、例えば、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体、ポリサルホン樹脂、

5   ホスホン酸基又はカルボン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体等を用いることができる。中でも、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体が好ましい。そして、この高分子電解質膜は、触媒層に含まれる含フッ素イオン交換樹脂と同じ樹脂からなっているてもよく、異なる樹脂からなっているてもよい。

10   本発明のカソードの触媒層は、予め、導電性担体に触媒と酸素吸放出体を担持させたものと高分子電解質を溶媒又は分散媒に溶解又は分散した塗工液を用いて作製することができる。または、触媒担持導電性担体と、高分子電解質と、酸素吸放出体とが、溶媒又は分散媒に溶解又は分散した塗工液を用いて作製することができる。ここで用いる溶媒又は分散媒としては、例えばアルコール、含フッ素アルコール、含フッ素エー

15   テル等が使用できる。そして、塗工液をイオン交換膜又はガス拡散層となるカーボクロス等に塗工することにより触媒層が形成される。また、別途用意した基材に上記塗工液を塗工して塗工層を形成し、これをイオン交換膜上に転写することによってもイオン交換膜上に触媒層が形成で

20   きる。

ここで、触媒層をガス拡散層上に形成した場合には、触媒層とイオン交換膜とを接着法やホットプレス法等により接合することが好ましい。また、イオン交換膜上に触媒層を形成した場合には、触媒層のみでカソードを構成してもよいが、更に触媒層に隣接してガス拡散層を配置し、

25   カソードとしてもよい。

カソードの外側には、通常ガスの流路が形成されたセパレータが配置され、当該流路にアノードには水素を含むガス、カソードには酸素を含むガスが供給されて固体高分子型燃料電池が構成される。

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明のカソード及び固体高分子型

燃料電池について詳しく説明する。

[実施例 1]

(実施例 1)

酸素吸放出剤として  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  複合酸化物を用いた。カーボン  
5 として  $\text{Printex XE2B}$  を用い、白金は塩化白金酸を含浸法によりカーボン上に担持する。この白金担持カーボンに、 $\text{Pt}$  を 5 wt % 担持した  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  複合酸化物を 20 wt % 混合して、触媒を調製した。

(比較例 1)

10  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  複合酸化物を添加しなかった他は実施例 1 と同様にして、触媒を調製した。

[触媒活性評価]

電極面積  $12.96 \text{ cm}^2$  の単セルにて下記の発電評価試験を行った。

「ガス流量」      アノード： $\text{H}_2$      $500 \text{ cc/min}$   
15                      カソード：空気     $300 \text{ cc/min}$   
「加湿温度」      アノードバブリング： $75^\circ\text{C}$   
                         カソードバブリング： $60^\circ\text{C}$   
「カソード膜厚」  $6 \text{ mil}$   
「圧力」            アノード：     $0.2 \text{ MPa}$   
20                      カソード：     $0.2 \text{ MPa}$   
「セル温度」                      :  $80^\circ\text{C}$

第 4 図に評価結果を示す。第 4 図の結果より、本発明の触媒と接触した酸素吸放出体が担持された電極を用いた燃料電池は、酸素吸放出体が担持されない電極を用いた比較例と比べて、低電流密度側で、酸素吸放  
25 出体を添加しない比較例より発電性能において優れていることが分る。

[実施例 2]

(実施例 2-1)

下記の手順により、 $\text{PtFe}$  (60 wt %) 担持カーボン触媒に  $\text{Pt}$   
5 wt % 担持  $\text{Ce} - \text{Zr} - \text{O}_x$  粉末を 20 wt % 混合した膜厚  $3 \text{ mil}$



の電極を作成した。

(1)  $Ce-Zr-O_x$  複合酸化物粉末をジニトロジアミンPt錯体水溶液に浸漬攪拌して120℃で蒸発乾固(粉末に対してPt 5wt%含む)。

5 (2) 乳鉢で粉碎した後、大気焼成炉で500℃×2時間焼成。再び乳鉢で粉碎する。

(3) 市販のPtFe(60wt%)担持カーボン触媒にイオン交換水、Pt 5wt%担持 $Ce-Zr-O_x$ 粉末(触媒に対して20wt%)、電解質溶液(Nafion)、エタノール、プロピレングリコールを所定量  
10 混合して、触媒インクを作成。

(4) 触媒インクを超音波ホモジナイザーで攪拌(30min)後、マグネティックスターラーで攪拌(15min)を(3回繰り返す)。

(5) 触媒インクをテフロン樹脂膜にキャスト(膜厚3mil)して、乾燥、13( $cm^2$ )に切り出す。

15 (6) 電解質膜にホットプレスしてMEAを作成。

(7) MEAをセルに組み付け、実施例1と同様に評価した。

(実施例2-2)

PtFe(30wt%)担持カーボン触媒にPt 5wt%担持 $Ce-Zr-O_x$ 粉末を20wt%混合した膜厚6milの電極を作成した。

20 これは、実施例2-1の(3)でPtFe(30wt%)担持カーボン触媒に変更、(5)で膜厚6milに変更したものである。

(比較例2-1)

PtFe(60wt%)担持カーボン触媒を用いた膜厚6milの電極を作成した。

25 (比較例2-2)

PtFe(60wt%)担持カーボン触媒にPt 5wt%担持 $Ce-Zr-O_x$ 粉末を10wt%混合した膜厚4milの電極を作成した。

(比較例2-3)

PtFe(60wt%)担持カーボン触媒にPt 5wt%担持 $Ce-$

Zr-O<sub>x</sub>粉末を30wt%混合した膜厚4milの電極を作成した。

結果を、第5図及び第6図に示す。第5図及び第6図より、(1)本実施例の電極は比較例の電極と比べて発電活性が高く、(2)白金使用量を1/2としても従来品と同等のセル電圧を生じさせることができる、ことが分る。これにより、白金等の貴金属の使用量を低減させることができ、燃料電池のコスト削減に寄与する。

[実施例3]

(実施例3)

下記の手順により、PtFe(60wt%)担持カーボン触媒にCe-Zr-O<sub>x</sub>粉末を20wt%で高分散に担持した触媒を含む電極を作成した。

(1) イオン交換水中に硝酸セリウム、硝酸ジルコニウムの試薬を所定量溶解させた(PtFe(60wt%)担持カーボンに対して、Ce-Zr-O<sub>x</sub>粉末が20wt%程度になる量を溶解させる)。

(2) 市販のPtFe(60wt%)担持カーボン触媒を懸濁させ、還元剤(水酸化ナトリウム水溶液等)を滴下して、セリウム、ジルコニウム、イットリウムの水酸化物をカーボン上に担持させた。

(3) 水洗ろ過して得た粉末を真空乾燥炉120℃で乾燥させた後、大気中で24h放置した。

(4) 不活性ガス中で500℃×2h処理した。

(5) (4)で得た粉末に、イオン交換水、電解質溶液(Nafion)、エタノール、プロピレングリコールを所定量混合して、触媒インクを作成した。(Nafion量は、N/C=1(重量比)になるよう調整)

(6) 触媒インクを超音波ホモジナイザーで攪拌(30min)後、マグネティックスターラーで攪拌(15min)を3回繰り返した。

(7) 触媒インクをテフロン樹脂膜にキャスト(膜厚3mil)して、乾燥、13(cm<sup>2</sup>)に切り出した。

(8) 電解質膜にホットプレスしてMEAを作成した。

(9) MEAをセルに組み付け、実施例1と同様に評価した。

ここで、上記(2)～(4)は触媒粒子径をナノオーダー化する操作である。TEMで触媒の平均粒径が10nmであることを確認した。

(比較例3-1)

Pt(60wt%)担持カーボンにPt5wt%担持Ce-Zr-O<sub>x</sub>粉末を20wt%物理混合した電極を作製した。

(1) Ce-Zr-O<sub>x</sub>複合酸化物粉末をジニトロジアミンPt錯体水溶液に浸漬攪拌して120℃で蒸発乾固した。(粉末に対してPt5wt%含む)

(2) 乳鉢で粉碎した後、大気焼成炉で500℃×2時間焼成。再び乳鉢で粉碎した。

(3) 市販のPtFe(60wt%)担持カーボン触媒にイオン交換水、Pt5wt%担持Ce-Zr-O<sub>x</sub>粉末(触媒に対して20wt%)、電解質溶液(Nafion)、エタノール、プロピレングリコールを所定量混合して、触媒インクを作成した。

(4) 実施例3の(6)以降同様に調製した。

(比較例3-2)

PtFe(60wt%)担持カーボン触媒を用いた。

比較例3-1の(1)(2)なし。(3)以降同様に行った(但し、(3)でCe-Zr-O<sub>x</sub>粉末粉末を添加しない)。

比較例3-1、及び3-2の触媒の平均粒径が2～5μmであることをTEMで確認した。

下記第1表に、各触媒の組成を示し、第2表に活性評価結果を示す。

第 1 表

データ NO.	サンプル	Pt (A)	Fe	C	Nafion	Pt (B)	CeZrO <sub>x</sub>
実施 例 3	CeZrO <sub>x</sub> (20wt%) 担 持 PtFe (60wt%) / C N/C=1	19.4	1.6	34.0	34.0	0.0	11.0
比較 例 3 - 1	PtFe (60wt%) + Pt (5wt%) / CeZrO <sub>x</sub> (20wt%) N/C=1	19.3	1.6	33.8	33.8	0.5	10.9
比較 例 3 - 2	PtFe (60wt%) N/C=1	21.8	1.8	38.2	38.2	0.0	0.0

5

10

15

第 2 表

デ ー タ NO.	サンプル	電 流 密 度 (A/c m <sup>2</sup> )								
			0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
実 施 例 3	CeZrO <sub>x</sub> (20wt%) 担 持 PtFe (60wt%) / C N/C=1		0.97 5	0.91 0	0.88 0	0.840	0.780	0.670	0.320	
比 較 例 3 — 1	PtFe (60wt%) + Pt (5wt%) / CeZrO <sub>x</sub> (20wt%) N/C=1	セル電 圧 (V)	0.97 4	0.89 7	0.86 2	0.834	0.784	0.685	0.400	
比 較 例 3 — 2	PtFe (60wt%) N/C=1		0.96 1	0.88 1	0.83 9	0.797	0.758	0.716	0.662	0.48 1

- 5 第 2 表の結果から、平均粒子径が 2 nm ~ 40 nm の酸素吸放出体を担体に高分散に担持することで、平均粒子径がミクロンオーダーの酸素吸放出体を用いる場合よりも、低電流密度側の電池性能（発電効率）が向上することが分る。

[実施例 4]



## (実施例 4)

下記の手順により、Pt Fe (60 wt %) 担持カーボンに水素還元 Pt 5 wt % 担持 Ce - Zr - O<sub>x</sub> 粉末を 20 wt % 混合した電極を作成した。

- 5 (1) Ce - Zr - O<sub>x</sub> 複合酸化物粉末をジニトロジアミン Pt 錯体水溶液に浸漬攪拌して 120℃ で蒸発乾固した。(粉末に対して Pt 5 wt % 含む)
- (2) 乳鉢で粉砕した後、大気焼成炉で 500℃ × 2 時間焼成。再び乳鉢で粉砕した。
- 10 (3) 水素雰囲気中で 350℃ × 2 時間処理した。
- (4) 市販の Pt Fe (60 wt %) 担持カーボン触媒にイオン交換水、水素還元 Pt 5 wt % 担持 Ce - Zr - O<sub>x</sub> 粉末 (触媒に対して 20 wt %)、電解質溶液 (Nafion)、エタノール、プロピレングリコールを所定量混合して、触媒インクを作成した。
- 15 (5) 触媒インクを超音波ホモジナイザーで攪拌 (30 min) 後、マグネティックスターラーで攪拌 (15 min) を 3 回繰り返した。
- (6) 触媒インクをテフロン樹脂膜にキャスト (膜厚 6 mil) して、乾燥、13 (cm<sup>2</sup>) に切り出す。
- (7) 電解質膜にホットプレスして MEA を作成した。
- 20 (8) MEA をセルに組み付け、実施例 1 と同様に評価した。

## (比較例 4 - 1)

Pt Fe (60 wt %) 担持カーボンに Pt 5 wt % 担持 Ce - Zr - O<sub>x</sub> 粉末を 20 wt % 混合した電極を作製した。これは、実施例 4 において、(3) 水素還元処理を行わないものである。

## 25 (比較例 4 - 2)

Pt Fe (60 wt %) 担持カーボン触媒を用いた。

下記第 3 表に、各触媒の組成を示し、第 4 表に活性評価結果を示す。

第 3 表

デー タ NO.	サ ン プ ル	Pt (A)	Fe	C	Nafio n	Pt (B )	CeZrO x
実 施 例 4	PtFe (60wt%) + 水 素 前 処 理 Pt (5wt%) / CeZrO <sub>x</sub> (20wt%) N/C=1	19.3	1.6	33.8	33.8	0.5	10.9
比 較 例 4 — 1	PtFe (60wt%) + Pt (5wt%) / CeZrO <sub>x</sub> (20wt%) N/C=1	19.3	1.6	33.8	33.8	0.5	10.9
比 較 例 4 — 2	PtFe (60wt%) N/C=1	21.8	1.8	38.2	38.2	0.0	0.0

5

10

15

第 4 表

デ ー タ N <sup>o</sup> .	サ ン プ ル	電 流 密 度 (A/c m <sup>2</sup> )	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
実 施 例 4	PtFe (60wt%) + 水 素 前 処 理 Pt (5wt%) / CeZrO <sub>x</sub> (20wt %) N/C=1	セ ル 電 圧 (V)	0.97 7	0.91 3	0.88 5	0.843	0.788	0.672	0.328	
比 較 例 4 — 1	PtFe (60wt%) + Pt (5wt%) / CeZrO <sub>x</sub> (20wt%) N/C=1		0.97 4	0.89 7	0.86 2	0.834	0.784	0.685	0.400	
比 較 例 4 — 2	PtFe (60wt%) N/C=1		0.96 1	0.88 1	0.83 9	0.797	0.758	0.716	0.662	0.48 1

- 5 第 4 表の結果から、CeO<sub>2</sub> 一部を還元前処理して得られる Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を電極に混合することで、単に酸素酸素吸放出体を混合した電極よりも、低電流密度側の電池性能（発電効率）が向上することが分る。

[実施例 5]

## (実施例 5)

下記の手順により、PtFe (60 wt %) 担持カーボン触媒に Pt 5 wt % 担持 Ce-Zr-O<sub>x</sub> 粉末を 20 wt % 混合した電極を作製した。

- 5 (1) Ce-Zr-O<sub>x</sub> 複合酸化物粉末をジニトロジアミン Pt 錯体水溶液に浸漬攪拌して 120℃ で蒸発乾固した。(粉末に対して Pt 5 wt % 含む)

(2) 乳鉢で粉砕した後、大気焼成炉で 500℃ × 2 時間焼成。再び乳鉢で粉砕した。

- 10 (3) 市販の PtFe (60 wt %) 担持カーボン触媒にイオン交換水、Pt 5 wt % 担持 Ce-Zr-O<sub>x</sub> 粉末(触媒に対して 20 wt %)、電解質溶液 (Nafion)、エタノール、プロピレングリコールを所定量混合して、触媒インクを作成した。(Nafion 量は、N/C = 0.75 (wt %) になるよう調整)

- 15 (4) 触媒インクを超音波ホモジナイザーで攪拌 (30 min) 後、マグネティックスターラーで攪拌 (15 min) を 3 回繰り返した。

(5) 触媒インクをテフロン樹脂膜にキャスト (膜厚 3 mil) して、乾燥、13 (cm<sup>2</sup>) に切り出す。

(6) 電解質膜にホットプレスして MEA を作成した。

- 20 (7) MEA をセルに組み付け、実施例 1 と同様に評価した。

(比較例 5-1)

PtFe (60 wt %) 担持カーボン触媒に Pt 5 wt % 担持 Ce-Zr-O<sub>x</sub> 粉末を 20 wt % 混合した N/C = 1 の電極を作製した。

(比較例 5-2)

- 25 PtFe (60 wt %) 担持カーボン触媒に Pt 5 wt % 担持 Ce-Zr-O<sub>x</sub> 粉末を 20 wt % 混合した N/C = 0.5 の電極を作製した。

(比較例 5-3)

PtFe (60 wt %) 担持カーボン触媒 (N/C = 1) を用いた。

(比較例 5-4)

P t ( 6 0 w t % ) 担持カーボン触媒 ( N / C = 1 ) を用いた。  
下記第 5 表に、各触媒の組成を示し、第 6 表に活性評価結果を示す。

第 5 表

5

データ NO.	サンプ <sup>o</sup> ル	Pt (A)	Fe	C	Nafio n	Pt (B )	CeZrO x
実施 例 5	PtFe (60wt%) +Pt (5wt%) /CeZrO x (20wt%) N/C=0.75	21.1	1.8	36.9	27.7	0.6	12.0
比較 例 5 - 1	PtFe (60wt%) +Pt (5wt%) /CeZrO x (20wt%) N/C=1	19.3	1.6	33.8	33.8	0.5	10.9
比較 例 5 - 2	PtFe (60wt%) N/C=1	21.8	1.8	38.2	38.2	0.0	0.0
比較 例 5 - 3	PtFe (60wt%) +Pt (5wt%) /CeZrO x (20wt%) N/C=0.50	23.2	2.0	40.7	20.3	0.7	13.2



第 6 表

データ NO.	サンプル	電流 密度 (A/cm <sup>2</sup> )								
			0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
実施例 5	PtFe (60wt%) + Pt (5wt%) /CeZrO <sub>x</sub> (20wt%) N/C=0.75	セル電 圧 (V)	0.962	0.890	0.855	0.820	0.780	0.740	0.695	0.520
比較例 5-1	PtFe (60wt%) + Pt (5wt%) /CeZrO <sub>x</sub> (20wt%) N/C=1		0.974	0.897	0.862	0.834	0.784	0.685	0.400	
比較例 5-2	PtFe (60wt%) N/C=1		0.961	0.881	0.839	0.797	0.758	0.716	0.662	0.481
比較例 5-3	PtFe (60wt%) + Pt (5wt%) /CeZrO <sub>x</sub> (20wt%) N/C=0.50		0.960	0.880	0.830	0.790	0.760	0.720	0.690	0.638

第 6 表の結果から、高分子電解質量／前記担体量比率 ( $N/C$ ) を 0.8 以下とすることにより、フラットィングを抑制し、全電流密度領域で電池性能 (発電効率) を向上させることができることが分る。

[実施例 6]

5 (実施例 6)

下記の手順により、PtFe (60 wt %) 担持カーボン触媒 (カーボンが撥水性) に Pt 5 wt % 担持 Ce-Zr-O<sub>x</sub> 粉末を 20 wt % 混合した電極を作製した。

10 実施例 5 の (3) で Pt (60 wt %) 担持カーボン触媒のカーボンを撥水性カーボンに変更。 $N/C = 1.0$  とする。ここで、PtFe 触媒は、酸洗浄工程を加えるため親水性官能基がカーボンに導入される。

(比較例 6-1)

PtFe (60 wt %) 担持カーボン触媒に Pt 5 wt % 担持 Ce-Zr-O<sub>x</sub> 粉末を 20 wt % 混合した  $N/C = 1$  の電極を作製した。

15 (比較例 6-2)

PtFe (60 wt %) 担持カーボン触媒に Pt 5 wt % 担持 Ce-Zr-O<sub>x</sub> 粉末を 20 wt % 混合した  $N/C = 0.5$  の電極を作製した。

(比較例 6-3)

PtFe (60 wt %) 担持カーボン触媒 ( $N/C = 1$ ) を用いた。

20 (比較例 6-4)

Pt (60 wt %) 担持カーボン触媒 ( $N/C = 1$ ) を用いた。

下記第 7 表に、各触媒の組成を示し、第 8 表に活性評価結果を示す。

第 7 表

データ NO.	サンプル	Pt (A)	Fe	C	Nafion	Pt (B)	CeZrO <sub>x</sub>
実施 例 6	Pt (60wt%) +Pt (5wt%) /CeZrO <sub>x</sub> ( 20wt%) N/C=1	20.4	0.0	34.1	34.1	0.5	10.9
比較 例 6 — 1	PtFe (60wt%) +Pt (5wt%) /CeZrO <sub>x</sub> ( 20wt%) N/C=1	19.3	1.6	33.8	33.8	0.5	10.9
比較 例 6 — 2	PtFe (60wt%) N/C=1	21.8	1.8	38.2	38.2	0.0	0.0
比較 例 6 — 3	Pt (60wt%) N/C=1	23.1	0.0	38.5	38.5	0.0	0.0

5

10

第 8 表

データ NO.	サンプル	電流 密度 (A/cm <sup>2</sup> )	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
実施例 6	Pt (60wt%)+Pt (5wt%)/CeZrO <sub>x</sub> (20wt%) N/C=1	セル電 圧 (V)	0.962	0.890	0.855	0.820	0.790	0.710	0.661	0.520
比較例 6-1	PtFe (60wt%)+Pt (5wt%)/CeZrO <sub>x</sub> (20wt%) N/C=1		0.974	0.897	0.862	0.834	0.784	0.685	0.400	
比較例 6-2	PtFe (60wt%) N/C=1		0.961	0.881	0.839	0.797	0.758	0.716	0.662	0.481
比較例 6-3	Pt (60wt%) N/C=1		0.960	0.850	0.800	0.760	0.725	0.700	0.685	0.650

第8表の結果から、担体として撥水性処理されたカーボンを用いることにより、フラットィングを抑制し、全電流密度領域で電池性能（発電効率）を向上させることができることが分る。

[実施例7]

5 (実施例7)

下記の手順により、PtFe (60wt%) 担持カーボンにPt5wt%担持Ce-Zr-O<sub>x</sub>粉末を20wt%混合した電極を作製した。

(1) Ce-Zr-O<sub>x</sub>複合酸化物粉末をジニトロジアミンPt錯体水溶液に浸漬・攪拌して120℃で蒸発・乾固した。(粉末に対してPt5wt%含む)

(2) 乳鉢で粉碎した後、大気焼成炉で500℃×2時間焼成。再び乳鉢で粉碎した。

(3) 市販のPtFe (60wt%) 担持カーボン触媒にイオン交換水、水素還元Pt5wt%担持Ce-Zr-O<sub>x</sub>粉末粉末（触媒に対して20wt%）、電解質溶液（Nafion）、エタノール、プロピレングリコールを所定量混合して、触媒インクを作成した。

(4) 触媒インクを超音波ホモジナイザーで攪拌（30min）後、マグネティックスターラーで攪拌（15min）を3回繰り返した。

(5) 触媒インクにArガスをバブリング（100cc/min）しながら、マグネティックスターラーで激しく（600rpm）攪拌（30分間）した。

(6) 触媒インクをテフロン樹脂膜にキャスト（膜厚6mil）して、乾燥、13（cm<sup>2</sup>）に切り出した。

(7) 電解質膜にホットプレスしてMEAを作成した。

25 (8) MEAをセルに組み付け、実施例1と同様に評価した。

(9) 裁断片を窒素細孔分布装置にセットして細孔容量を測定した。

(5) のバブリング操作により、窒素細孔分布法で測定した触媒層の細孔容量は0.0080cc/gとなった。ここで、細孔容量評価法は、キャスト、乾燥後の触媒層（テフロン樹脂膜付き）を30（cm<sup>2</sup>）ほ



ど切り出し、0.5 cm×0.5 cmに裁断して行った。

(比較例 7-1)

PtFe (60 wt %) 担持カーボンに Pt 5 wt % 担持 Ce-Zr-Ox 粉末を 20 wt % 混合した電極を用いた。これは、実施例 7 において、(5) 工程を行わないものである。細孔容量は 0.0067 cc/g であった。

(比較例 7-2)

PtFe (60 wt %) 担持カーボン触媒を用いた。比較例 7-2 において、Pt 5 wt % 担持 Ce-Zr-Ox 粉末を添加しないものである。細孔容量は 0.0052 cc/g であった。

下記第 9 表に、各触媒の組成を示し、第 10 表に活性評価結果を示す。

第 9 表

データ NO.	サンプル	Pt (A)	Fe	C	Nafion	Pt (B)	CeZrOx
実施 例 7	PtFe (60wt%) + Pt (5wt%) / CeZrOx (20wt%) N/C=1、細孔容量 0.008	19.3	1.6	33.8	33.8	0.5	10.9
比較 例 7 - 1	PtFe (60wt%) + Pt (5wt%) / CeZrOx (20wt%) N/C=1、細孔容量 0.0067	19.3	1.6	33.8	33.8	0.5	10.9
比較 例 7 - 2	PtFe (60wt%) N/C=1、細孔容量 0.0052	21.8	1.8	38.2	38.2	0.0	0.0

第 10 表

デ ー タ N O.	サ ン プ ル	電 流 密 度 (A/c m <sup>2</sup> )	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
実 施 例 7	PtFe (60wt%)+Pt (5wt %)/CeZrO <sub>x</sub> (20wt%) N/C=1、細孔容量 0.008	セ ル 電 圧 (V)	0.974	0	0	0.860	0.810	0.760	0.690	0
比 較 例 7 一	PtFe (60wt%)+Pt (5wt %)/CeZrO <sub>x</sub> (20wt%) N/C=1、細孔容量 0.0067		0.974	0.89 7	0.86 2	0.834	0.784	0.685	0.400	
比 較 例 7 一 2	PtFe (60wt%) N/C=1、細孔容量 0.0052		0.961	0.88 1	0.83 9	0.797	0.758	0.716	0.662	0.48 1

5 第10表の結果から、触媒層に空孔増加処理を施して細孔容量を増加させたことによって、全電流密度領域で電池性能（発電効率）を向上させることができることが分る。

[ 实施例 8 ]

(实施例 8)

下記の手順により、Pt Fe (60 wt %) 担持カーボン触媒で構成されるカソード電極において、Pt 5 wt % 担持 Ce-Zr-Ox 粉末 (触媒に対して 20 wt % 分) を電解質膜側に傾斜配置した電極を作製した。

- 5 (1) Ce-Zr-Ox 複合酸化物粉末をジニトロジアミン Pt 錯体水溶液に浸漬・攪拌して 120℃ で蒸発・乾固した。(粉末に対して Pt 5 wt % 含む)

(2) 乳鉢で粉砕した後、大気焼成炉で 500℃ × 2 時間焼成。再び乳鉢で粉砕した。

- 10 (3) 市販の Pt Fe (60 wt %) 担持カーボン触媒にイオン交換水、Pt 5 wt % 担持 Ce-Zr-Ox 粉末粉末、電解質溶液 (Nafion)、エタノール、プロピレングリコールを所定量混合して、触媒インクを作成した。

- (4) 触媒インクを超音波ホモジナイザーで攪拌 (30 min) 後、マ  
15 グネティックスターラーで攪拌 (15 min) を 3 回繰り返した。

(5) 触媒インクをテフロン樹脂膜にキャスト (膜厚 3 mil) して、乾燥した。

- (6) (3) (4) で Pt 5 wt % 担持 Ce-Zr-Ox 粉末を含まない  
触媒インクを同様に調製し、(5) の上に膜厚 3 mil でキャスト、乾燥  
20 した。(全膜厚 6 mil 中で Pt 5 wt % 担持 Ce-Zr-Y-Ox 粉末を Pt Fe / C 触媒に対して 20 wt % にする)

(7) 乾燥後の (6) を 13 (cm<sup>2</sup>) に切り出す。電解質膜にホットプレスして MEA を作成した。

(8) MEA をセルに組み付け、実施例 1 と同様に評価した。

- 25 (比較例 8-1)

Pt Fe (60 wt %) 担持カーボン触媒で構成されるカソード電極において、Pt 5 wt % 担持 Ce-Zr-Ox 粉末 (触媒に対して 20 wt % 分) を触媒層中に均一に配置した電極を作製した。これは、実施例 8 の (5) で膜厚 6 mil でキャストし、(6) 工程を行わないもので

ある。

(比較例 8 - 2)

5 PtFe (60wt%) 担持カーボン触媒を用いた膜厚 6mil の電極を作製した。これは、比較例 8 - 1 で、Pt5wt% 担持 Ce - Zr - Y - O<sub>x</sub> 粉末粉末を含まないものである。

下記第 11 表に、各触媒の組成を示し、第 12 表に活性評価結果を示す。

第 11 表

10

データ NO.	サンプル	Pt (A)	Fe	C	Nafion	Pt (B)	CeZrO <sub>x</sub>
実施例 8	PtFe (60wt%) + Pt (5wt%) / CeZrO <sub>x</sub> (20wt%) N/C=1、膜側傾斜配置	19.3	1.6	33.8	33.8	0.5	10.9
比較例 8 - 1	PtFe (60wt%) + Pt (5wt%) / CeZrO <sub>x</sub> (20wt%) N/C=1、均一配置	19.3	1.6	33.8	33.8	0.5	10.9
比較例 8 - 2	PtFe (60wt%) N/C=1	21.8	1.8	38.2	38.2	0.0	0.0

15

第 1 2 表

データ NO.	サンプル	電流 密度 (A/cm <sup>2</sup> )	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
実施例 8	PtFe (60wt%)+Pt (5wt%) /CeZrO <sub>x</sub> (20wt%) N/C=1、膜側傾斜配置	セル電 圧 (V)	0.974	0.915	0.870	0.820	0.775	0.725	0.680	0.500
比較例 8-1	PtFe (60wt%)+Pt (5wt%) /CeZrO <sub>x</sub> (20wt%) N/C=1、均一配置		0.974	0.897	0.862	0.834	0.784	0.685	0.400	
比較例 8-2	PtFe (60wt%) N/C=1		0.961	0.881	0.839	0.797	0.758	0.716	0.662	0.481

第 1 2 表の結果から、酸素吸放出体の配置に変化を付けることで、外部から供給された余剰な酸素を電解質膜側の酸素吸放出体がトラップして、触媒での酸素消費が増加した際に放出し、触媒に供給することで、触媒の酸素利用効率が改善される。これにより、高電流密度側でのフラットニングを抑制し、全電流密度領域で電池性能（発電効率）を向上させることができることが分る。



## [実施例 9]

## (実施例 9)

下記の手順により、PtFe (60 wt %) 担持カーボンに Pt 5 wt % 担持 Ce-Zr-Ox 粉末を触媒に対して 20 wt % 混合したカソード電極において、第 7 図に示されるような運転前または運転中に定期的に H<sub>2</sub> を流通させるシステムを構築した。

(1) Ce-Zr-Ox 複合酸化物粉末をジニトロジアミン Pt 錯体水溶液に浸漬・攪拌して 120℃ で蒸発・乾固した (粉末に対して Pt 5 wt % 含む)。

10 (2) 乳鉢で粉砕した後、大気焼成炉で 500℃ × 2 時間焼成。再び乳鉢で粉砕した。

(3) 市販の PtFe (60 wt %) 担持カーボン触媒にイオン交換水、Pt 5 wt % 担持 Ce-Zr-Ox 粉末 (触媒に対して 20 wt %)、電解質溶液 (Nafion)、エタノール、プロピレングリコールを所定量  
15 混合して、触媒インクを作成した。

(4) 触媒インクを超音波ホモジナイザーで攪拌 (30 min) 後、マグネティックスターラーで攪拌 (15 min) を 3 回繰り返した。

(5) 触媒インクをテフロン樹脂膜にキャスト (膜厚 6 mil) して、乾燥、13 (cm<sup>2</sup>) に切り出した。

20 (6) 電解質膜にホットプレスして MEA を作成した。

(7) MEA をセルに組み付けた。

(8) 上記実施例 1 の触媒活性評価で行った基本運転条件にて通電させ、5 分間に一度、5 秒間カソード電極に H<sub>2</sub>O . 1 % を混合流通させる制御を加えた。

25 (比較例 9-1)

PtFe (60 wt %) 担持カーボンに Pt 5 wt % 担持 Ce-Zr-Ox 粉末を 20 wt % 混合したカソード電極を用い通常の運転を行った。これは、実施例 9 において、(8) の H<sub>2</sub> 流通制御を加えないものである。

(比較例 9 - 2)

P t F e ( 6 0 w t % ) 担持カーボン触媒を用い通常の運転を行った。  
これは、比較例 9 - 1 において、P t 5 w t % 担持 C e - Z r - O x 粉  
末を添加しないものである。

- 5      下記第 1 3 表に、各触媒の組成を示し、第 1 4 表に活性評価結果を示す。

第 1 3 表

デー タ NO.	サンプル	Pt (A)	Fe	C	Nafio n	Pt (B )	CeZrO x
実施 例 9	PtFe (60wt%) +Pt (5wt%) /CeZrO x (20wt%) N/C=1、水素流通システム	19.3	1.6	33.8	33.8	0.5	10.9
比較 例 9 - 1	PtFe (60wt%) +Pt (5wt%) /CeZrO x (20wt%) N/C=1	19.3	1.6	33.8	33.8	0.5	10.9
比較 例 9 - 2	PtFe (60wt%) N/C=1	21.8	1.8	38.2	38.2	0.0	0.0

10

15

第 1 4 表

データ NO.	サンプル	電流 密度 (A/cm <sup>2</sup> )								
			0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
実施例 9	PtFe (60wt%) +Pt (5wt%) /CeZrO <sub>x</sub> (20wt%) N/C=1、水素流通システム									
			0.980	0.925	0.895	0.860	0.800	0.710	0.630	0.510
比較例 9-1	PtFe (60wt%) +Pt (5wt%) /CeZrO <sub>x</sub> (20wt%) N/C=1	セル電 圧 (V)								
			0.974	0.897	0.862	0.834	0.784	0.685	0.400	
比較例 9-2	PtFe (60wt%) N/C=1									
			0.961	0.881	0.839	0.797	0.758	0.716	0.662	0.481

第 1 4 表の結果から、CeO<sub>2</sub>一部をCe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に還元する処理すること  
5      とで、運転前及び／又は運転中定期的に酸素吸放出体を還元処理しない  
場合よりも、全電流密度側の電池性能（発電効率）が向上させることが  
できることが分る。

産業上の利用可能性

本発明によれば、燃料電池用カソードの触媒層に触媒と接触した酸素吸放出体が存在していることにより、触媒層のガス拡散の影響を受けることなく電極近傍に於ける高い酸素濃度を実現し、より高い発電性能を得ることができた。特に、低電流密度側で、酸素吸放出剤を用いないものより発電性能を向上させることができた。

## 請 求 の 範 囲

1. 触媒担持導電性担体と、高分子電解質とからなる触媒層を有する燃料電池用カソードであって、前記触媒担持導電性担体には酸素吸放出体と接触した触媒がさらに担持又は混合されていることを特徴とする燃料電池用カソード。
2. 前記酸素吸放出体が、酸化数の変化によってこの酸素の吸収と放出を行う酸化数変動性金属、金属酸化物、これらの複合物から選択される1種以上であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の燃料電池用カソード。
3. 前記酸素吸放出体が、酸素の吸着によってこの酸素の吸収と放出を行うZr、Y、アルカリ金属、又はアルカリ土類金属の酸化物、これらの複合物から選択される1種以上であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の燃料電池用カソード。
4. 前記酸素吸放出体が、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  - 希土類酸化物から選択される1種以上であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の燃料電池用カソード。
5. 前記触媒層中の前記酸素吸放出体量が全量に対して5～16wt%であることを特徴とする請求の範囲第1乃至4項の何れかに記載の燃料電池用カソード。
6. 前記触媒層中に担持される触媒の全量が30wt%以下であることを特徴とする請求の範囲第1乃至5項の何れかに記載の燃料電池用カソード。
7. 前記酸素吸放出体の平均粒子径が2nm～40nmであることを特徴とする請求の範囲第1乃至6項の何れかに記載の燃料電池用カソード。
8. 前記酸素吸放出体として、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  - 希土類酸化物から選択され

る 1 種以上の  $\text{CeO}_2$  一部を  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  に還元処理したものを用いることを特徴とする請求の範囲第 4 乃至 7 項の何れかに記載の燃料電池用カソード。

9. 前記触媒層中の前記高分子電解質量／前記担体量比率を 0.8 以下とすることを特徴とする請求の範囲第 1 乃至 8 項の何れかに記載の燃料電池用カソード。

10. 前記担体として撥水性処理されたカーボンを用いることを特徴とする請求の範囲第 1 乃至 9 項の何れかに記載の燃料電池用カソード。

11. 前記触媒層として、触媒インク状態の時に空孔増加処理を施して細孔容量を増加させたものを用いることを特徴とする請求の範囲第 1 乃至 10 項の何れかに記載の燃料電池用カソード。

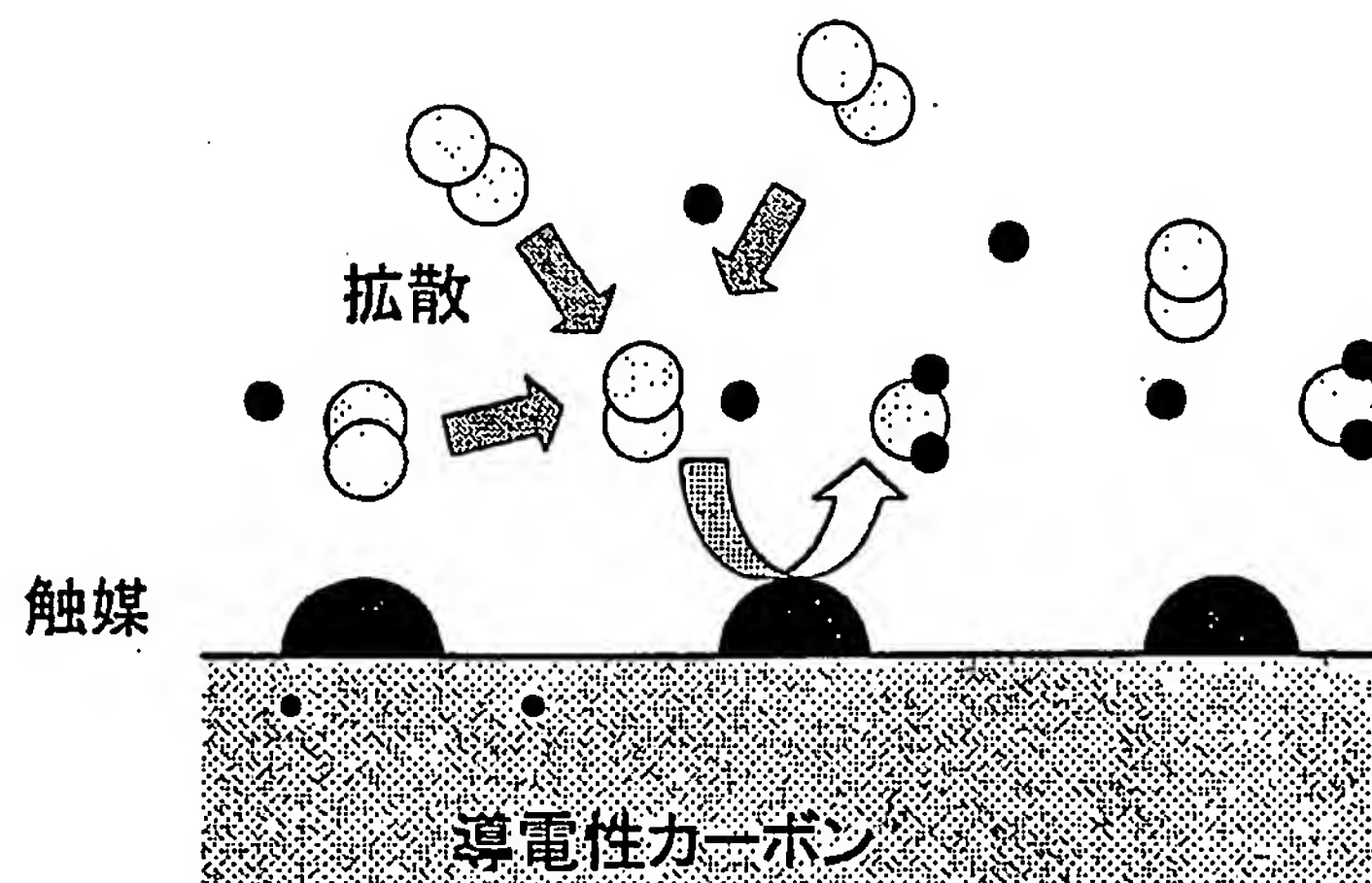
12. 前記触媒層中の、電解質膜側に前記酸素吸放出体を拡散層側よりも多く含ませ、拡散層側に前記酸素吸放出体を電解質膜側よりも少なく含ませ又は含ませないことを特徴とする請求の範囲第 1 乃至 11 項の何れかに記載の燃料電池用カソード。

13. アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された高分子電解質膜とを有する固体高分子型燃料電池であって、前記カソードとして請求の範囲第 1 乃至 12 項の何れかに記載の燃料電池用カソードを備えることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

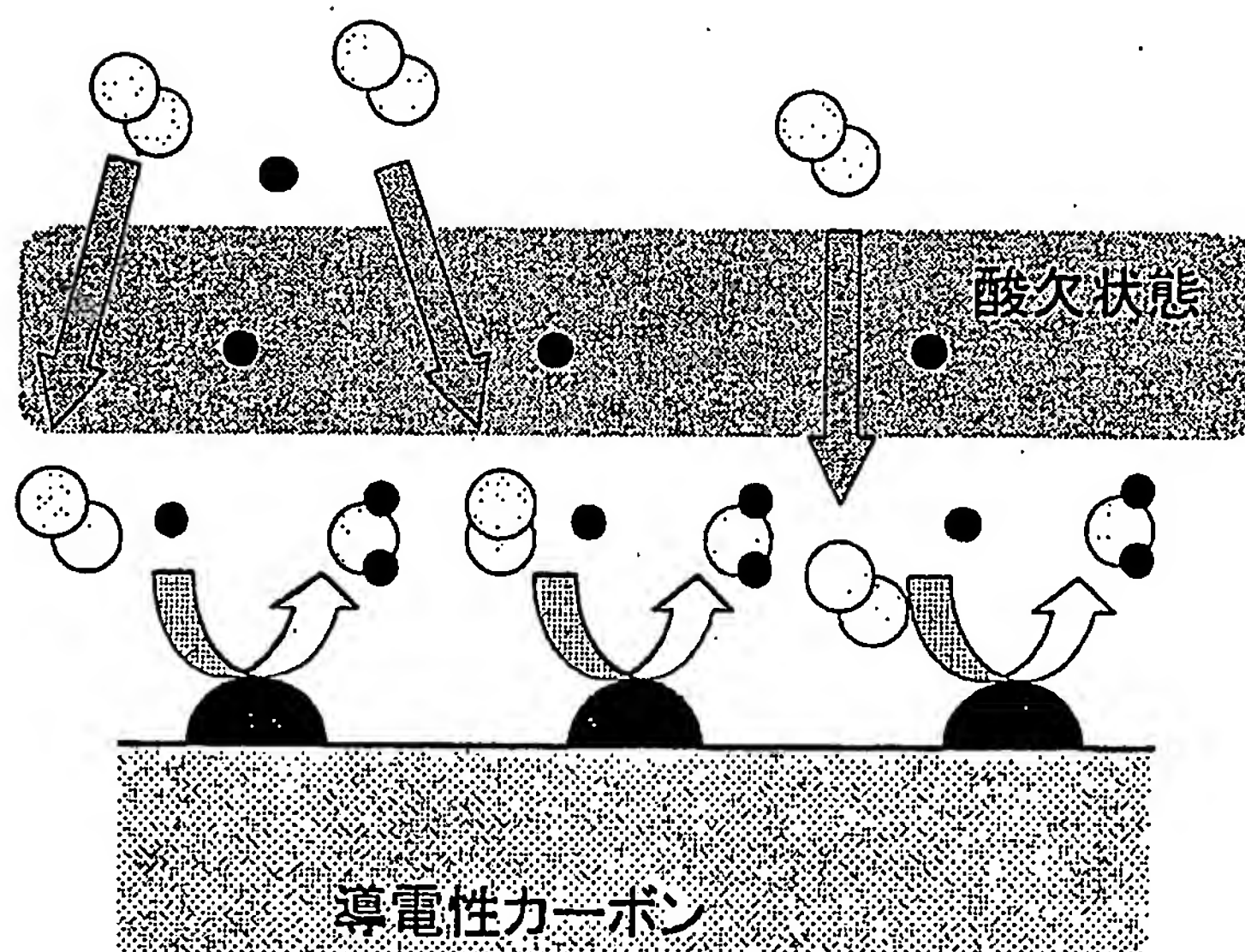
14. アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された高分子電解質膜とを有する固体高分子型燃料電池の運転方法であって、前記カソードとして請求の範囲第 4 乃至 12 項の何れかに記載の燃料電池用カソードを備え、酸素吸放出体である  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  - 希土類酸化物から選択される 1 種以上を運転前及び／又は運転中定期的に水素ガスをパルス的に付与して、 $\text{CeO}_2$  一部を  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  に還元する処理を施すことを特徴とする固体高分子型燃料電池の運転方法。



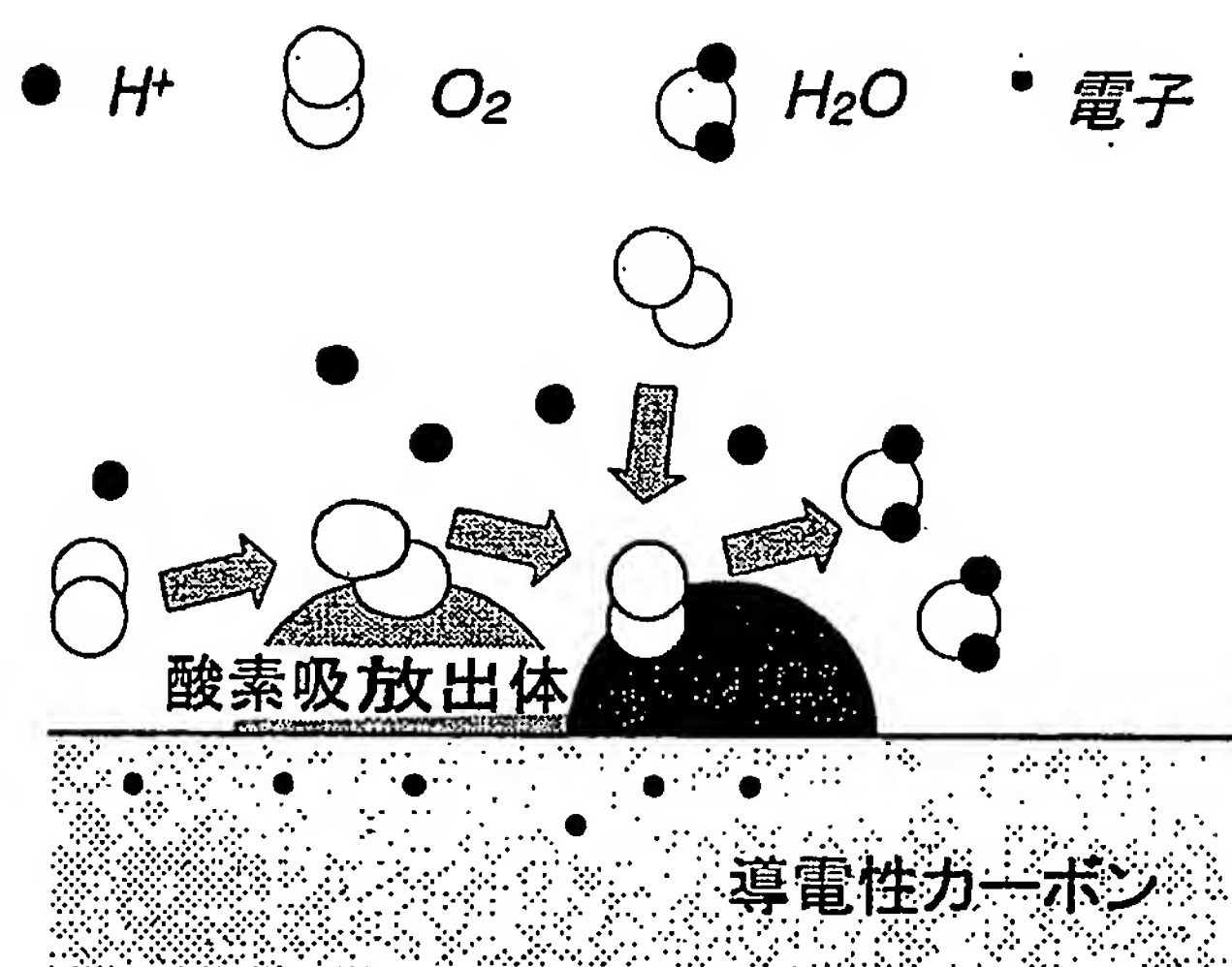
第1A図



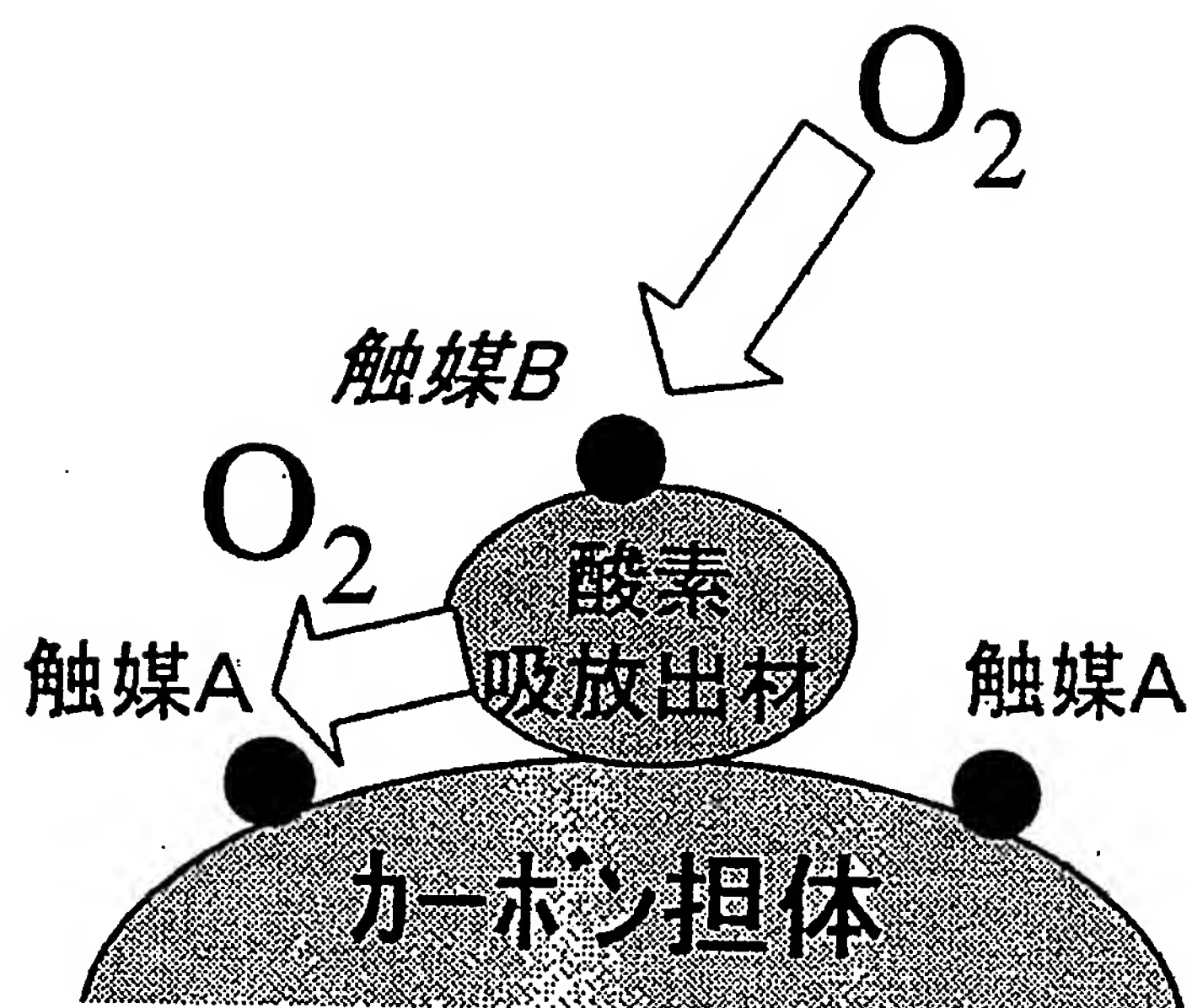
第1B図



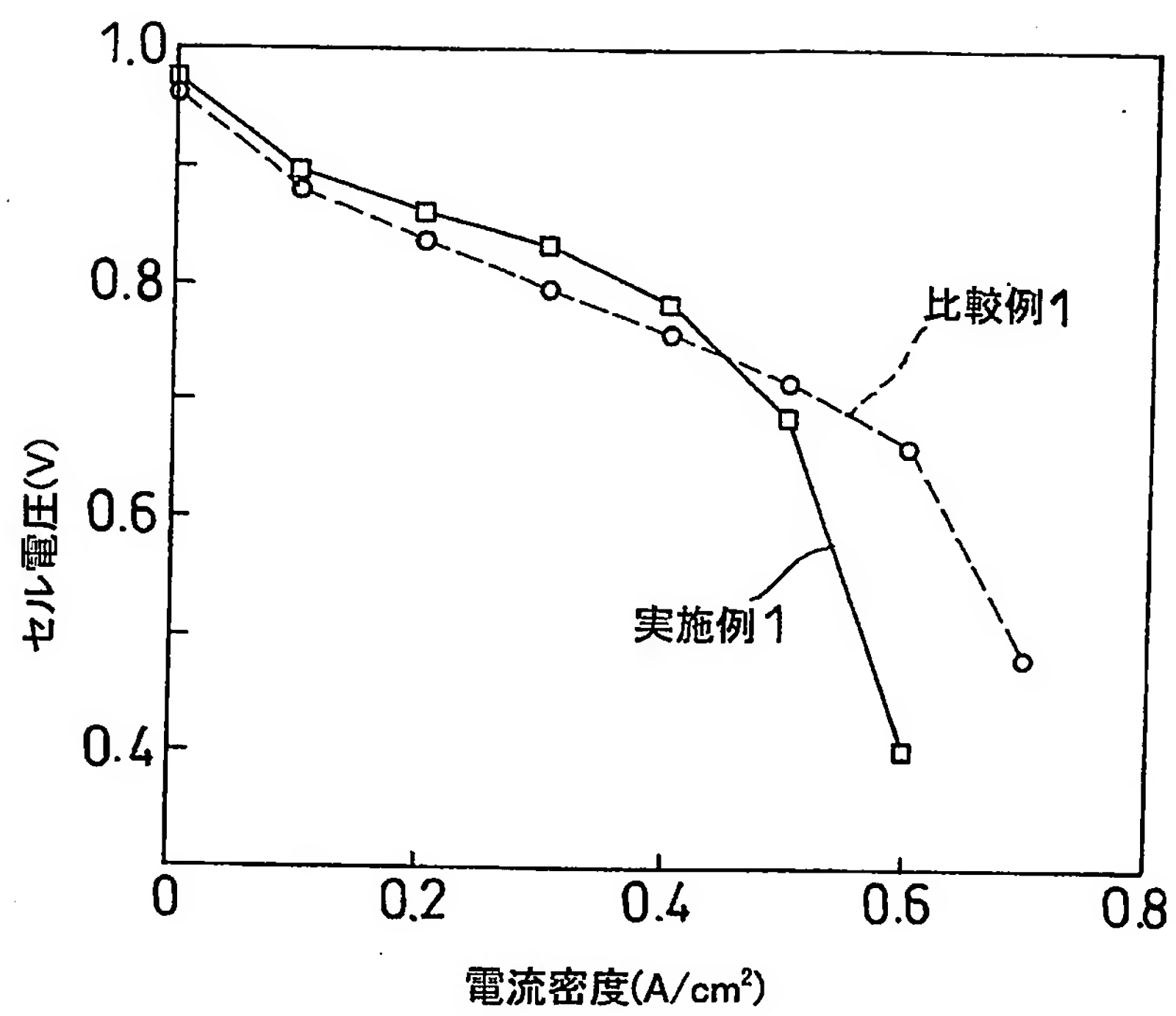
## 第2図



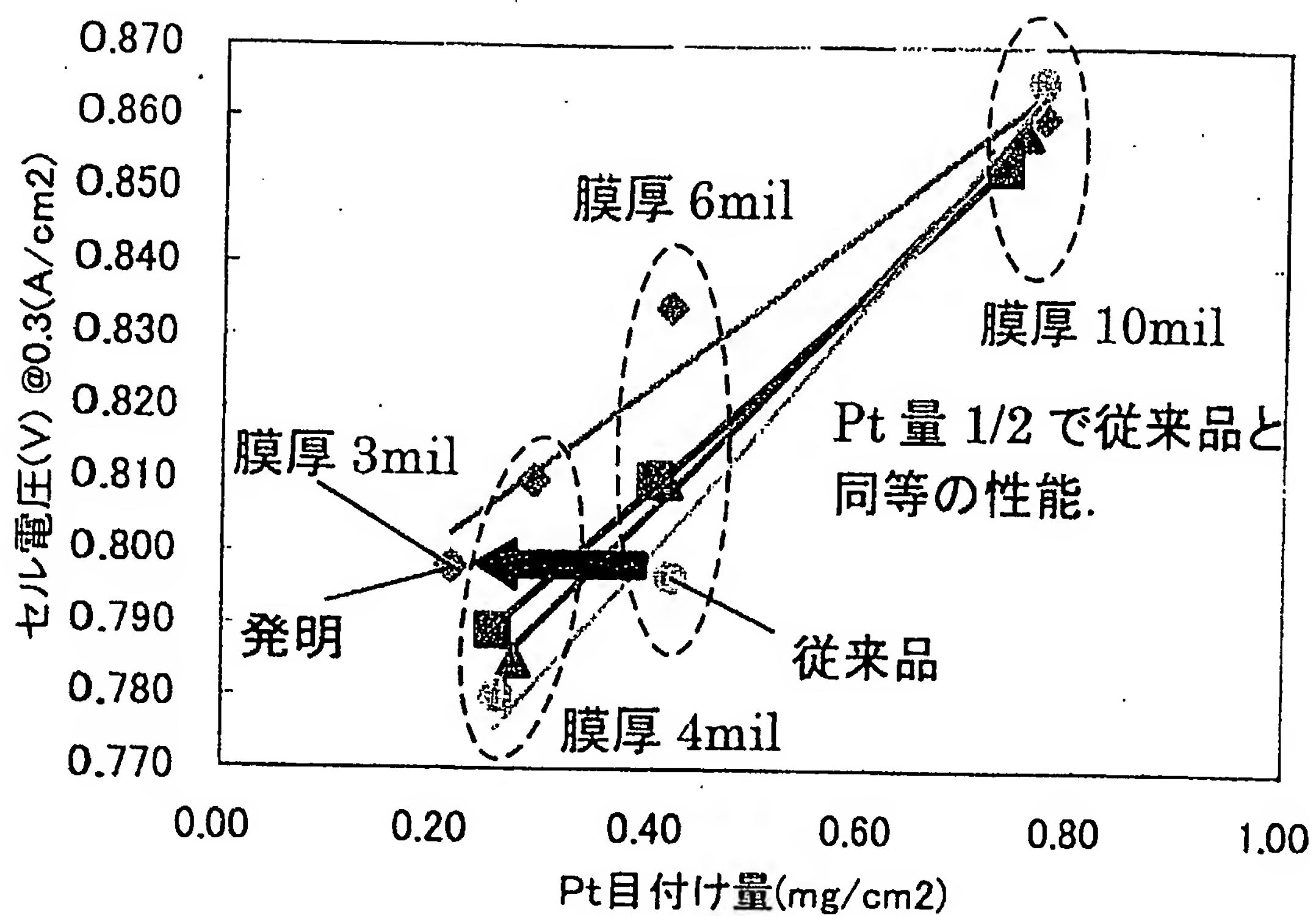
第3図



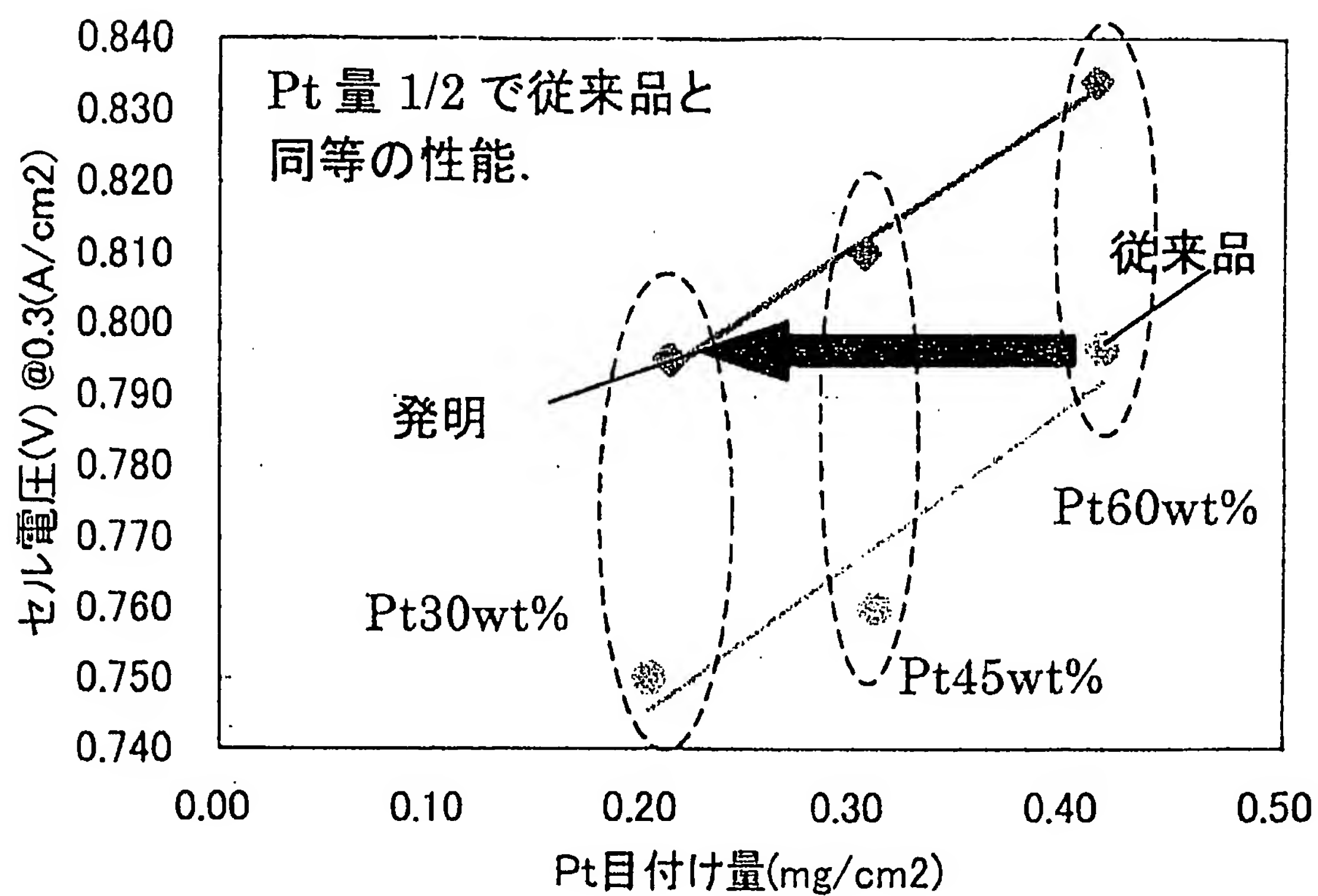
第4図



第5図

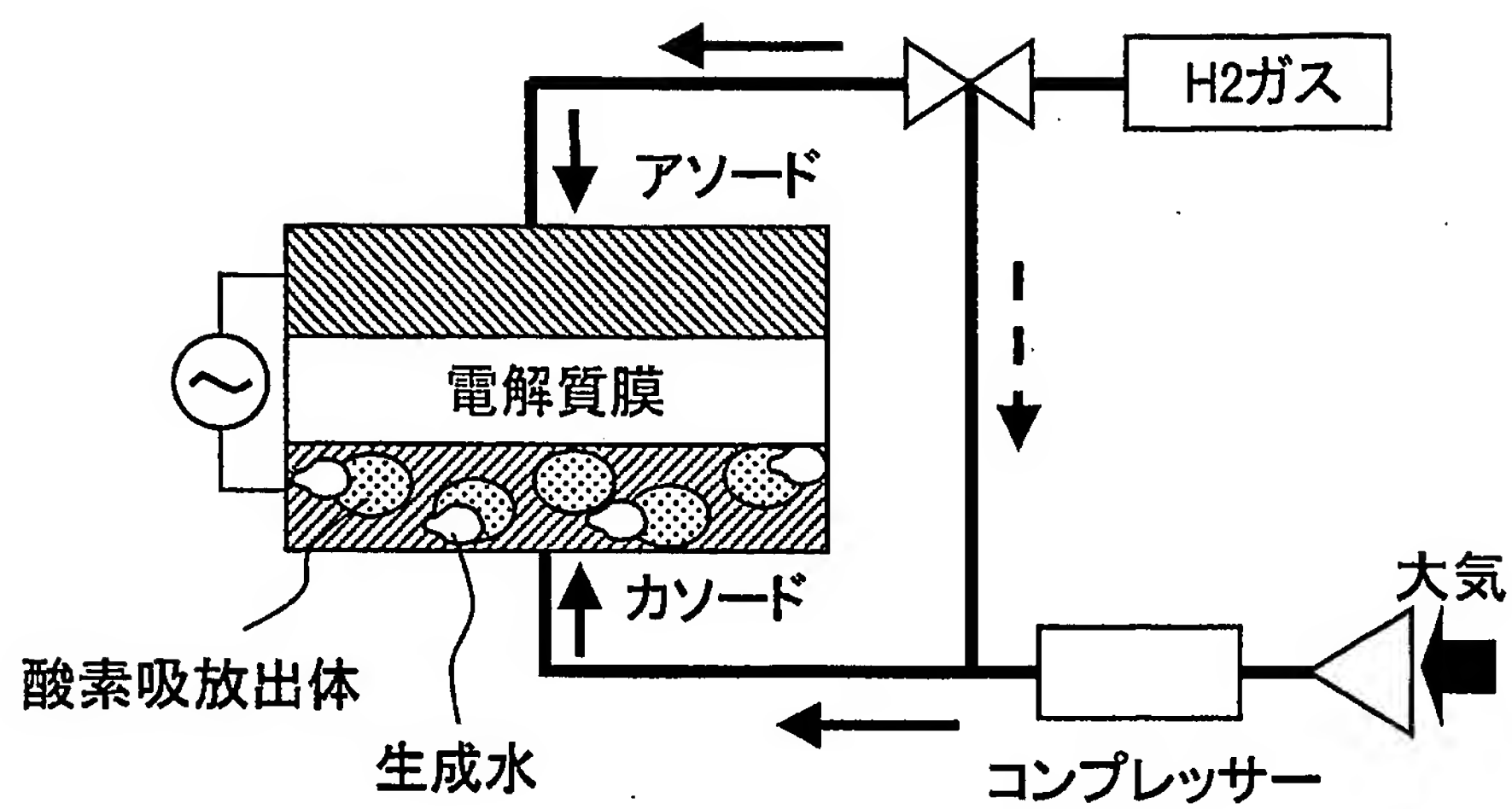


第6図





第7図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001155

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/86, 8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/86-4/96, 8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2005-100780 A (Toyota Motor Corp.), 14 April, 2005 (14.04.05), Par. Nos. [0018] to [0020], [0029]; Fig. 2 (Family: none)	1-14
A	JP 10-55807 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 24 February, 1998 (24.02.98), Par. Nos. [0013], [0028] to [0034]; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-14
A	JP 2003-100308 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 04 April, 2003 (04.04.03), Par. No. [0011] Fig. 1 (Family: none)	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 April, 2005 (25.04.05)Date of mailing of the international search report  
17 May, 2005 (17.05.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001155

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-168442 A (Honda Motor Co., Ltd.), 13 June, 2003 (13.06.03), Par. Nos. [0026] to [0030], [0040] & US 2003/0134181 A1 & DE 10256451 A1	1-14
A	JP 2003-80077 A (Denso Corp.), 18 March, 2003 (18.03.03), Par. Nos. [0041], [0061]; Fig. 1 & US 2003/0004054 A1	1-14
A	JP 10-85586 A (Toshiba Corp.), 07 April, 1998 (07.04.98), Par. No. [0011]; Fig. 1 (Family: none)	1-14